

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-083513
(43)Date of publication of application : 29.03.1989

(51)Int.Cl.

C01F 11/02
B01J 23/66
B01J 35/02
B01J 37/03
G01N 27/16

(21)Application number : 62-240515

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 24.09.1987

(72)Inventor : HARUTA MASAKI
TSUBOTA MINORU
KOBAYASHI TETSUHIKO
NAKAHARA YOSHIKO

(54) ULTRAFINE GOLD PARTICLE IMMOBILIZED ALKALINE EARTH METALLIC COMPOUND,
PRODUCTION THEREOF, OXIDATION CATALYST, REDUCTION CATALYST AND COMBUSTIBLE GAS
SENSOR ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compound useful as an oxidation catalyst, reduction catalyst and combustible gas sensor element in a short time and in high efficiency, by dripping an aqueous solution of a gold compound to a suspension aqueous solution containing an alkaline earth metallic compound having a specific pH and then heating.

CONSTITUTION: A suspension aqueous solution containing 10W200g/l alkaline earth metallic compound [e.g. Be(NO₃)₂] is adjusted to pH7W11 by adding an alkali compound (e.g. Na₂CO₃). Then the aqueous solution is heated to 20W80° C and 0.1W0.001mol./l gold compound (e.g. chloroauric acid) is dripped into the aqueous solution for 3W60min while stirring and maintaining the pH to adsorb 0.1W42wt.% gold hydroxide on the surface of the alkaline earth metallic compound. Then the metallic compound is heated at 80W800° C for 1W24hr, gold hydroxide is decomposed and gold fine particles are fixed to the alkaline earth metallic compound.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-83513

⑤ Int. Cl.⁴

C 01 F 11/02
 B 01 J 23/66
 35/02
 37/03
 G 01 N 27/16

識別記号

厅内整理番号
 A-6939-4G
 Z-8017-4G
 H-8017-4G
 A-8017-4G
 B-6843-2G

④ 公開 昭和64年(1989)3月29日

審査請求 有 発明の数 8 (全15頁)

③ 発明の名称 金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、及び可燃性ガスセンサ素子

② 特願 昭62-240515

③ 出願 昭62(1987)9月24日

④ 発明者 春田 正毅 兵庫県川西市大和東2-15-13

④ 発明者 坪田 年 兵庫県芦屋市津知町5-5

④ 発明者 小林 哲彦 大阪府池田市五月丘3-4-13

④ 発明者 中原 佳子 大阪府池田市莊園1-9-20

④ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

④ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明細書

発明の名称 金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、及び可燃性ガスセンサ素子

特許請求の範囲

① アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物。

② pH 7~11のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金化合物を80~800℃に加热することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。

③ 金化合物を溶解したpH 7~11のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、上記pH範囲を維持しつつ還元剤を滴下して、該金化合物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物

の製造法。

④ 金化合物を溶解したpH 11以上のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、又は酸性水溶液を滴下して、pH 7~11とした後、該金化合物を80~800℃に加热することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。

⑤ 金化合物及びアルカリ土類金属化合物を溶解した混合水溶液をアルカリ性水溶液で中和して共沈物を得た後、これを80~800℃に加热することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。

⑥ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる酸化触媒。

⑦ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる還元触媒。

⑧ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる可燃性ガスセンサ素子。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、及び可燃性ガスセンサ素子に関する。

従来の技術及びその問題点

粒径0.1μm程度以下の金超微粒子は、通常の粗大粒子とは異なった特異な物理的、化学的性質を示すことが知られている（「超微粒子」アグネ出版センター刊、1986）。

しかしながら、超微粒子は、表面エネルギーが大きく、非常に凝固しやすいために、取扱いが困難であり、特に金の超微粒子は、Pt、Pd等の他の貴金属に比べて金属同志の結合が強く、凝固しやすいために、超微粒子としての特徴を充分に

つ強固に固定化する方法、及び得られた金超微粒子固定化化合物の特性について研究を重ねてきた。その結果、従来金超微粒子を固定化する方法の知られていなかったアルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化する方法を見出すとともに、得られた金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物が酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子等として極めて優れた特性を有することを見出した。

即ち、本発明は、以下に示す金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、及び可燃性ガスセンサ素子を提供するものである。

- ① アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物。
- ② pH7～11のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属化合物を8

引き出すことは困難である。このため、金超微粒子を均一に分散した状態で担体に担持、固定化する方法の開発が要望されている。

一般に、担体として用いる化合物の種類が異なるとその表面特性や反応特性が異なるものとなり、使用する担体の種類によって、金超微粒子を固定化するために適する方法が異なるものとなる。従来は、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の酸化物という一部の化合物についてのみ金超微粒子を固定化する方法が知られており、これらの化合物について触媒特性等の種々の特性が研究されている（特開昭60-238148号）。しかしながら、その他の化合物については、金超微粒子を担持させる方法は見出されておらず、金超微粒子を担持させた場合の特性は知られていない。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記した如き現状に鑑みて、各種の化合物を担体として用いて金超微粒子を均一か

0～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。

- ③ 金化合物を溶解したpH7～11のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、上記pH範囲を維持しつつ還元剤を滴下して、該金属化合物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。
- ④ 金化合物を溶解したpH11以上のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、又は酸性水溶液を滴下して、pH7～11とした後、該金属化合物を80～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。
- ⑤ 金化合物及びアルカリ土類金属化合物を溶解した混合水溶液をアルカリ性水溶液で中和して共沈物を得た後、これを80～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の製造法。

リ土類金属化合物の製造法。

⑥ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる酸化触媒。

⑦ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる還元触媒。

⑧ アルカリ土類金属化合物に金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物からなる可燃性ガスセンサ素子。

本発明による金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物は、以下に挙げる方法で得ることができる。尚、本発明において、アルカリ土類金属化合物とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の酸化物、水酸化物、炭酸塩、塩基性炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等をいい、更に、これらの金属とチタン、鉄、コバルト、ニッケル等の他の金属との複合酸化物も

さくしたものである。

アルカリ土類金属化合物の形状は、特に限定はされず、粉体状で用いる他に、各種の形状に成形して用いることもできる。また、アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア等のセラミックスや各種の金属製の発泡体、ハニカム、ペレット等の支持体上にアルカリ土類金属化合物を固定した状態で用いることもできる。

アルカリ土類金属化合物の水中への添加量は、特に限定ではなく、例えば粉体状の化合物を用いる場合には、水中に均一に分散できるような量であればよく、通常 $10 \sim 200 \text{ g/l}$ 程度が適当である。また、成形体として用いる場合には、成形体の形状に応じて成形体の表面に水溶液が充分に接触できる状態であればよく、添加量は特に限定されない。

金化合物としては、塩化金酸 (HAuCl_4)、塩化金酸ナトリウム (NaAuCl_4)、シアン

含む。

(I) 第1方法：

まず、担体として用いるアルカリ土類金属化合物を分散させた懸濁液の pH を 7 ~ 11、好ましくは 7.5 ~ 10 とし、攪拌下にこの懸濁液に金化合物の水溶液を滴下して、アルカリ土類金属化合物上に金水酸化物を付着させる。次いで、これを $80 \sim 800^\circ\text{C}$ に加热することによってアルカリ土類金属化合物表面に金超微粒子を析出させて固定化する。

この方法では、アルカリ土類金属化合物は、水に対する溶解性ができるだけ低いことが必要であり、アルカリ上類金属化合物の酸化物、炭酸塩、塩基性炭酸塩、水酸化物、硫酸塩等が好ましく、使用するアルカリ土類金属の種類に応じて、溶解度の低いものを適宜選択して使用すればよい。特に好ましいものは、水に対する溶解性を抑えるために高温で焼成し、結晶性を上げ、比表面積を小

化金 (AuCN)、シアン化金カリウム ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$)、三塩化ジエチルアミン金酸 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{AuCl}_3$) 等の水溶性金塩を用いることができる。滴下に用いる金化合物の水溶液の濃度は特に限定はないが、 $0.1 \text{ mol/l} \sim 0.001 \text{ mol/l}$ 程度が適当である。

懸濁液の pH 値を所定の範囲に調整するためには、通常、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリ化合物を用いればよい。

金化合物の水溶液は、急激な反応によって金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、攪拌下に徐々に滴下することが必要であり、通常滴下母に応じて滴下時間 $3 \sim 60$ 分程度の範囲で水酸化物の大きな沈殿が生じないように適宜滴下速度を調節すればよい。

滴下時の分散液の液温は、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度が適当である。

金化合物の滴下量は、担持させる金超微粒子の量によって決定される。担持量の上限は、使用するアルカリ土類金属化合物の種類やその形状、比表面積等によって異なるが、通常0.1～4.2重量%程度まで担持させることができる。

上記した第1方法では、金化合物を徐々に滴下するので、滴下時に、金の水酸化物が液相で生成しても、すぐに再溶解し、この再溶解した金化合物がアルカリ土類金属化合物表面に吸着されてアルカリ土類金属化合物を核として、この表面に金が水酸化物として付着する。このため、滴下した金化合物が水溶液中に沈澱析出することはない。

金化合物を滴下した液中では、通常、金は負の電荷を有する錯イオンとして存在する。このため、金の付着効率を上げるためにには、分散液のpHをアルカリ土類金属化合物の等電位点よりも低い値、即ち酸性側として、アルカリ土類金属化合物の表面が正の電荷を有するように調整することが好ま

pHが7以下とならないように金化合物溶液とアルカリ性水溶液とを同時に滴下することが好ましい。

金の水酸化物が付着したアルカリ土類金属化合物を80～800℃に加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、金が均一に超微粒子として析出し、強度に固定される。加热時間は通常1～24時間程度とすればよい。

(II) 第2方法：

金化合物を溶解したpH7～11好ましくはpH7.5～10のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液に、還元剤の水溶液を攪拌下に滴下して、アルカリ土類金属化合物表面に、金を還元析出させて、金の超微粒子を固定化する。

金化合物、アルカリ土類金属化合物及びアルカリ性化合物は、第1方法と同様のものが使用できる。アルカリ土類金属化合物の添加量も第1方法と同様でよい。第2方法では、金化合物の濃度は

しい。また、等電位点よりもアルカリ性側のpHとする場合にも、できるだけ等電位点に近いpH値とすることが適当であり、好ましくは、等電位点のpH値よりも0.5程度高いpH値以下で用いる。このため、使用するアルカリ土類金属化合物は、できるだけ高い等電位点を有するものが好ましく、一般にpH6程度以上の等電位点を有するものが使い易い。

金化合物は、通常pH7～11程度の状態で水酸化物としてアルカリ土類金属化合物に付着しやすいが、付着する際に、酸性イオンを放出して、溶液のpHを下げる傾向にある。例えば、金化合物として、HAuCl₄を用いる場合には、Cl⁻イオンを放出して溶液のpHが低下する。このため、均一な金超微粒子の析出物を得るためには、適宜アルカリ性水溶液を滴下して、溶液のpHの変動を抑制することが好ましい。特に、pH7～8程度の低pHの溶液を用いる場合には、

$1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/l程度することが適当である。アルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液の液温は、0～80℃程度が適当である。

還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン、クエン酸ナトリウム、クエン酸二アンモニウム、クエン酸マグネシウム等が使用でき、濃度は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l程度で用いればよい。還元剤水溶液の添加量は、化学量論的に必要な量の1.5～10倍程度とすることが適当である。還元剤水溶液は、溶液中で急激な金の析出が生じないように徐々に滴下することが必要であり、通常3～60分程度の滴下時間とすればよい。還元剤溶液の滴下によってアルカリ土類金属化合物表面に吸着した金化合物が金に還元されて強固に付着する。

高pHの溶液中ではアルカリ土類金属化合物表面が負に帯電する場合があるが、負に強く帯電す

ると金化合物の付着効率が悪くなる。このため、pH 7～11の範囲内において、できるだけ pH を低くして、アルカリ土類金属化合物の表面を正に帯電させるか、或いは負に帯電する場合にも電荷量をできるだけ少なくすることが好ましい。pH 7～8程度で用いる場合には、還元剤の滴下と同時にアルカリ性水溶液を滴下して、水溶液の pH が低下しないように調整することによって、金の還元析出速度をほぼ一定に維持することが好ましい。

尚、金超微粒子を固定化した後、担体であるアルカリ土類金属化合物の細孔を吸着水の蒸発により出現させて比表面積を大きくするために、80℃程度以上の温度で徐々に加热しておくことが好ましい。

また、得られた金超微粒子固定化化合物を高温で使用する場合には、高温での安定性確保のために、使用前に予め、一旦使用温度付近温度に該金

が必要であり、使用する金化合物に応じて、pH 11以上であって金化合物が水酸基含有錯イオンとして溶解する状態となるように、溶液の pH を調整する。

この様な状態に調整した液中に二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を徐々に滴下して、溶液の pH を徐々に低下させて、pH 7～11とすることによって、アルカリ土類金属化合物を核として、金の水酸化物が析出し、付着する。

二酸化炭素ガスの吹き込み速度は特に限定されず、水溶液が均一にバーリングされる状態であればよい。

酸性水溶液としては、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸等の水溶液が使用でき、濃度は特に限定されないが、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l 程度が使いやすい。滴下量は、アルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液の pH が 7 未満にならない範囲であればよい。滴下速度は、金の水酸化物の大きさ

超微粒子固定化化合物を加热しておくことが好ましい。

(Ⅲ) 第3方法：

金化合物を溶解した pH 11以上好ましくは pH 11～12のアルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、或いは攪拌下に酸性水溶液を徐々に滴下して、水溶液の pH を 7～11 に低下させ、アルカリ土類金属化合物の表面に、金水酸化物を付着させる。次いでこの化合物を 80～800℃に加热して、アルカリ土類金属化合物表面に金超微粒子を析出させる。

金化合物、アルカリ土類金属化合物及びアルカリ性化合物の種類及び使用量は第1方法と同様でよい。アルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液の液温は、20～80℃程度とすればよい。

この方法では、金化合物は、水酸基が過剰に結合した錯イオンとして、アルカリ土類金属化合物含有懸濁水溶液中に溶解した状態で存在すること

沈殿が生じないように、滴下時間 3～60 分間程度の範囲で滴下量に応じて適宜決定すればよい。

金の水酸化物が付着したアルカリ土類金属化合物を 80～800℃に加热することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、均一に金超微粒子が析出し、強固に固定化される。加热時間は、通常 1～24 時間程度とすればよい。

第3方法は、難溶性のアルカリ土類金属化合物のうちで、炭酸マグネシウムや水酸化ストロンチウム等の比較的溶出量の多い化合物を使用する場合に、高 pH 領域で操作できるので溶出量を低減できるという利点がある。

尚、上記第1～第3の各方法において、金化合物がアルカリ土類金属化合物上に充分に付着するように、滴下又は吹き込み終了後 30 分～2 時間程度溶液の攪拌を行うことが好ましい。

また、第1方法又は第3方法により、金の水酸化物を析出させた場合に、溶液中に金化合物が残

存する場合があるが、この様な場合には、更に引き続き第2方法を適用することができる。

(IV) 第4方法：

アルカリ土類金属化合物と金化合物とを溶解した水溶液をアルカリ性化合物の水溶液で中和し、アルカリ土類金属化合物と金水酸化物とを共沈させ、これを80～800℃に加熱することによって、アルカリ土類金属化合物表面に金超微粒子を析出させて固定化する。

この方法では、出発物質のアルカリ土類金属化合物は、水溶性であることが必要であり、アルカリ土類金属の種類に応じて、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等から、水溶性の化合物を選択すればよい。特に、ベリリウムの硝酸塩、塩化物、硫酸塩等は、中和により生じる水酸化物の溶解度が小さく沈殿析出し易いので、この方法を好適に適用できる。

金化合物としては、第1方法と同様のものが使用できる。

1/50～1/9程度であり、より好ましくは1/19～1/9程度である。

アルカリ性化合物の水溶液におけるアルカリ性化合物としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等が使用できる。これらの化合物を用いる場合には、使用する化合物に応じて、アルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩が共沈物中に生成する。硫酸塩等のその他の形のアルカリ土類金属塩を沈殿させるには、生成するアルカリ土類金属塩に応じた陰イオンを生ずる水溶性化合物、例えば硫酸塩を沈殿させる場合には、 Na_2SO_4 等を用い、必要に応じて、これに NaOH 等を加えて、アルカリ性とした水溶液をアルカリ性化合物水溶液として用いればよい。

アルカリ性化合物水溶液の濃度は、アルカリ土類金属化合物の濃度と同程度とすればよい。アルカリ性化合物水溶液の使用量は、アルカリ土類金属化合物と金化合物との合計量に対する化学量論

アルカリ土類金属化合物と金水酸化物を中和共沈させるための方法は、特に限定ではなく、アルカリ土類金属化合物と金化合物との混合水溶液に、アルカリ性化合物の水溶液を徐々に滴下してもよく、或いはアルカリ性化合物の水溶液にアルカリ土類金属化合物と金化合物とを溶解させた水溶液を徐々に滴下してもよいが、0～100℃程度、好ましくは50～80℃程度の液温で、アルカリ性化合物の水溶液に、アルカリ土類金属化合物と金化合物との混合水溶液を滴下し、滴下終了後、上記温度範囲で30～90分間攪拌熟成する方法が好適である。

アルカリ土類金属化合物と金化合物の混合溶液中のアルカリ土類金属化合物の濃度は、0.01～1 mol/l程度とすることが好ましく、より好ましくは0.05～0.2 mol/l程度とする。金化合物とアルカリ土類金属化合物との比率は、好ましくはAu/アルカリ土類金属（原子比）=

量の1.1～1.5倍程度とすればよい。

中和共沈により生じたアルカリ土類金属化合物と金の水酸化物との混合物を80～800℃に加熱することによって、金の水酸化物が分解され、金超微粒子が析出して、アルカリ土類金属化合物に金微粒子が固定化される。アルカリ土類金属化合物として、ベリリウム化合物を用いる場合には、200℃程度に共沈物を加熱することが好ましい。加熱時間は、通常1～24時間程度とすればよい。

本発明の各方法によれば、粒径500Å程度以下で均一な粒径の金超微粒子をアルカリ土類金属化合物上に固定化することができ、特に従来法では得られなかった250Å程度以下の微細な金超微粒子を均一かつ強固に担持させることができある。また、加熱温度を200℃程度以下とする場合には、100Å程度以下の極めて微細な金超微粒子を得ることが可能である。金超微粒子は、上記した第1～第4方法のいずれの方法において

もアルカリ土類金属化合物に0.1~4.2重量%程度まで担持させることができる。

上記した第1方法~第3方法では、アルカリ土類金属化合物を粉体の状態で用いる他に、予め成形した状態で用いることや、各種の支持体に固定した状態で用いることができる。例えば白金線などに埋め込んだ焼結体、電気リードを接続した電極としての焼結体などに直接金超微粒子を固定化することができる。第1~第3方法では、アルカリ土類金属化合物は、ほとんど溶解することができないので、使用したアルカリ土類金属化合物上に直接金超微粒子を析出させることができるが、アルカリ土類金属化合物の表面部が溶液中で一部溶解する場合があるので、アルカリ土類金属化合物の表面上では、使用したアルカリ性化合物の種類に応じて、水酸化物や炭酸塩等が形成される場合がある。

第4方法により金超微粒子固定化アルカリ土類

一タ用排ガス浄化触媒体として、空調機器用空気浄化触媒フィルタとして利用できる。その他、塗料工業等における溶剤酸化処理用触媒体や工場排ガス浄化用触媒体などとして有用である。

酸化触媒として用いる場合には、金を5~11原子%程度含むアルカリ土類金属化合物が好ましい。特に、一酸化炭素を0℃以下の温度で酸化する場合には、第4方法の共沈法で得たベリリウム化合物、又は第2方法において還元剤としてクエン酸マグネシウムを用いて得たマグネシウム化合物を、200℃程度に加热したものが好ましい。

また、本発明の金超微粒子固定化化合物は、NO、NO₂等の窒素酸化物を水素、一酸化炭素等で還元するための触媒としても有用である。

また、本発明の金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物は、室温前後の比較的低い温度においても極めて高い酸化触媒活性を有するので、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの可燃性

金属化合物を得る場合には、アルカリ土類金属化合物は、共沈物の形成に用いるアルカリ性化合物の種類に応じて、水酸化物、炭酸塩やその他の塩の形態となる。

第1~第4方法のいずれの方法においても、空気中等の酸素存在下において、アルカリ土類金属化合物の分解温度以上に加热する場合には、通常アルカリ土類金属化合物は酸化物の形態となる。

本発明により得られる金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物は、微細な金超微粒子が各種のアルカリ土類金属化合物上に均一に担持されたものであり、各種の用途に使用できる。

例えば本発明の金超微粒子固定化化合物は、300℃以下の比較的低温で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパン等の燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加热器用の酸化触媒体として有用である。また、石油ストーブ、石油ファンヒータ、ガスファンヒ

ガスに対するセンサ素子としても利用できる。可燃性ガスセンサ素子として利用するには、例えば、コイル状の白金線等を金超微粒子固定化化合物の粒状の焼結体で被覆するか、或いは、板状のサーミスタ上に厚膜状の金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物層を形成させるなどすればよい。これらのセンサ素子が、可燃性ガスを含む空気に触れると、センサ素子表面で、可燃性ガスが燃焼し、燃焼熱が発生する。このため、粒状物で被覆した白金線では、白金線の温度が上昇して、電気抵抗が高くなるので、可燃性ガスを検知できる。また、サーミスタ上に厚膜を形成する場合には、燃焼後の温度上昇を直接サーミスタで検出することができる。

更に、チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム等のアルカリ土類金属化合物の複合酸化物のように、半導性を示すものでは、これらの電気抵抗が可燃性ガスの表面吸着、反応等により変化す

ることを利用して、可燃性ガスを検知することも可能である。

発明の効果

本発明では、従来金超微粒子を担持固定化させることのできなかったアルカリ土類金属化合物に対して、金超微粒子を固定化することができ、しかも各種の形態の化合物に、短時間に高効率で金超微粒子を固定化することができる。

得られた金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物は、酸化触媒、還元触媒、可燃ガスセンサ素子等として極めて有用である。

また、予め成形した焼結体や各種の支持体に固定したアルカリ土類金属化合物に直接金超微粒子を固定することができるので、従来のプロセスで作製した、ガスセンサ素子等に直接金超微粒子を固定化してこれらの材料の性能を容易に向上させることができる。

実施例

(111)面のピーク半値幅より算出した粒子径は、加熱温度が異なっても20~50Åの範囲にあり、金が極めて微細な超微粒子として存在していることが推察された。

また、この粉体X線回折測定の結果から、400°C以上で加熱した試料についてだけ明確な酸化ベリリウムBeOのピークが認められ、また熱重量分析から、200°Cで加熱した試料では、ベリリウムの存在形態はBe(OH)₂であることが推察された。

これらの粉体試料をふるい分けして、70~120メッシュのものを各々0.30g得、一酸化炭素を1容積%含む空気混合ガスを100mL/分で流通させて、これらの試料の一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。その結果を第2図に示す。第2図において、○印は、80°Cで加熱した試料についての結果、△印は150°Cで加熱した試料についての結果、□印は400°Cで加熱した試料

以下、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

硝酸ベリリウム5~2重原子%溶液3.8.5gと塩化金酸4水塩(HAuCl₄·4H₂O)3.25gを含む70°Cの混合水溶液30mlを70°Cの炭酸ナトリウム7g/ml溶液30mlに攪拌しながら約10分間で添加し、添加終了後も70°Cで約2時間攪拌を続けた。

このようにして得られた沈殿物をデカンテーションして十分に水洗し、沪過した。これを0°Cで真空乾燥した後、得られた粉体を5分割し、それを空气中で80°C、150°C、200°C、400°C、又は500°Cで15時間加熱して、Auを全金属原子中5原子%含む黒色粉体を得た。

この粉体試料について、X線回折を行なった結果を第1図に示す。このX線回折図から金は金属の状態で存在していることが認められ、またAu

についての結果であり、×印はパラジウムをアルミナに担持した従来の触媒についての結果である。これらの結果から、本発明の金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物は、極めて優れた酸化触媒活性を有することが判る。

実施例2

塩化金酸量を変える以外は、実施例1と同様にして、硝酸ベリリウムと塩化金酸との混合水溶液からAuを1原子%、2原子%、5原子%、11原子%及び33原子%含む共沈物を得、これらを空气中で200°Cで15時間加熱して金超微粒子固定化水酸化ベリリウムを得た。

これらの金超微粒子固定化水酸化ベリリウムをふるい分けして、70~120メッシュのものを各々0.3g得、水素を1容積%含む空気混合ガスを100mL/分で流通させて、これらの試料の水素に対する酸化触媒活性を調べた。結果を第3図に示す。図中、△印はAu 1原子%の試料につ

いての結果、□印はAu 2原子%の試料についての結果、○印はAu 5原子%の試料についての結果、△印はAu 11原子%の試料についての結果を示す。第3図から、これらの金超微粒子固定化水酸化ベリリウムが、100℃以下の低温でも水素に対する高い酸化活性を有することが判る。また、Auを5原子%含む試料、及び11原子%含む試料については、0℃においても100%近い水素の酸化反応率となり、極めて高い触媒活性が認められた。

また、各試料について、実施例1と同様の方法で一酸化炭素に対する酸化活性を-70℃の反応温度で測定し、その経時変化を求めた結果を第4図に示す。図中、□印はAu 2原子%の試料についての結果、○印はAu 5原子%の試料についての結果、△印は、Au 11原子%の試料についての結果、△印は、Au 33原子%の試料について

の結果を示す。第4図から判る様に、金を5原子%含む水酸化ベリリウム、及び金を11原子%含む水酸化ベリリウムは、-70℃のような低温下でも、長時間に亘って、一酸化炭素を100%酸化することができる。この結果から、この範囲の金含有量の水酸化ベリリウムが酸化触媒として極めて優れたものであることが判る。

実施例3

酸化ベリリウム(BeO)粉末5.0gを50.0mLの水に懸濁させた。この懸濁液のpHは、初期において酸化ベリリウムが一部溶解するために、9.6であった。この懸濁液に、 2.5×10^{-3} Mの塩化金酸カリウム(KAuCl₄)水溶液10.0mLを10分間で徐々に滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間続け、酸化ベリリウム表面上に水酸化金(III)[Au(OH)₃]を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化ナトリ

ウムを加え、pHを12にして80℃に加温後、ホルマリンを加えたが、金の析出による青紫色への着色はわずかであり、懸濁液中の金錯イオンの大部分が酸化ベリリウム表面上に析出したことが判った。この酸化ベリリウムを水洗した後、真空乾燥し、更に空気中で300℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、酸化ベリリウム表面上に金を固定担持させて、金を1重量%担持したBeOを得た。担持された金は、金属状態でかつ粒径が100Å以下であることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

実施例1と同様の方法で一酸化炭素の酸化活性を調べたところ、180℃で35%の酸化反応率であった。

実施例4

酸化ベリリウム(BeO)粉末2.0gを塩化金酸の 2.52×10^{-2} M水溶液16.7mL中に懸濁させた後、この懸濁水溶液のpH=2.8が

pH=9になるように炭酸ナトリウム水溶液を加えた。この水溶液の温度を40℃に保ち、攪拌しながら0.1Mクエン酸二アンモニウム水溶液12.6mLを30分間で徐々に滴下して、水溶液のpHを9~10の範囲に保ちながら酸化ベリリウム表面上に金を還元析出担持させた。透明黄色の水溶液が無色透明になることで還元反応の完了を確かめた後、金を析出担持させた酸化ベリリウム粉末を水溶液と分別し、十分に水洗した。水洗した粉末を空気中200℃で15時間加熱して金超微粒子固定化酸化ベリリウム(原子比Au/Be=1/19)を調製した。X線回折のAu(111回折ピークの半値幅より、金粒子の直徑は約300Åと算定された。実施例1と同様な方法で一酸化炭素の酸化活性を調べたところ、180℃で50%が酸化された。

実施例5

酸化マグネシウム(MgO)粉末20gを塩化

金酸の 1×10^{-2} M水溶液1000mL中に懸濁させてpHを約10とし、これを80℃にて3時間攪拌した後室温に放置した。この懸濁水溶液に攪拌しながら3.7重量%ホルマリン水溶液2.5mLを滴下して酸化マグネシウム表面上に金を還元析出担持させた。金を析出担持させた酸化マグネシウム粉末を水溶液と沪別し、十分に水洗した。水洗した粉末を5分割して空気中で150℃、180℃、200℃、250℃、及び300℃の各温度で5時間加热して金10重量%固定化酸化マグネシウム(原子比Au/Mg = 1/38)を調製した。

これらの酸化マグネシウムを120-200メッシュにふるい分けたものを0.20g用い、-70℃にて一酸化炭素を1容積%含む空気混合ガスを6.7mL/分で流通させ、100分後の一酸化炭素の酸化反応率を調べた。結果を第5図に示す。加热温度が150℃~200℃の時、COの

酸化反応率が50%以上であり、これらの触媒が低温で極めて高い酸化触媒活性を有していることが明らかとなった。

実施例6

酸化マグネシウム(MgO)粉末2.0gを塩化金酸の 2.5×10^{-3} M水溶液1000mL中に懸濁させてpHを約11とし、これを0℃に保って攪拌しながら0.1gクエン酸二アンモニウムを溶解した水溶液100mLを滴下して、酸化マグネシウム表面上に金を還元・析出担持させた。これを実施例5と同様の操作で水洗処理した後、酸化マグネシウムの細孔を充分に出現させるため空気中200℃、3時間加热して金2.5重量%固定化酸化マグネシウム(原子比Au/Mg = 1/152)を調製した。

実施例7

塩基性炭酸マグネシウム($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)5.2gを懸濁した80

℃の水溶液(pH10.1)1000mLに塩化金酸の 3×10^{-2} M水溶液1000mLを20分間で添加した。添加終了時のpHは8.5であった。その後、3時間加温熟成処理したものを、沪別し、得られた金水酸化物沈着塩基性炭酸マグネシウム粉末を何回も水洗した。水洗した粉末を300℃で5時間焼成して金超微粒子固定化塩基性炭酸マグネシウム(原子比Au/Mg = 1/19)を調製した。

実施例8

酸化マグネシウム(MgO)の粒径4μmの粒状ペレット10gを1000mLの水に懸濁させた。懸濁液では、酸化マグネシウム粒子の表面が一部溶解するためにpHは10.8となった。この懸濁液を70℃に加温し、これに 1×10^{-2} Mの三塩化ジエチルアミン金酸[$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{Au}] \text{Cl}_3$ の水溶液500mLを3分間で徐々に滴下した。滴下終了後のpHは9.8であった。

滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間続け、酸化マグネシウム粒状ペレット上に水酸化金(III)[Au(OH)₃]の結晶核を生成させた。この段階では、金錯イオンが懸濁液中に多量に残存しているので、懸濁液を0℃に冷却し、塩酸ヒドラジン0.50gを溶解した水溶液400mLを約40分間で徐々に滴下して、酸化マグネシウム粒状ペレット上に金を還元析出させた。還元反応終了後の上澄液は、無色透明であり、水酸化ナトリウムを加えてpHを12にして80℃に加熱後、ホルマリンを加えても金の析出による色の変化は全く起こらず、懸濁液中の残存金錯イオンが全て酸化マグネシウム粒状ペレット表面上に析出したことが判った。この酸化マグネシウムペレットを水洗した後、120℃で乾燥し、更に空気中200℃で10時間加热処理して、酸化マグネシウム粒状ペレットに金を固定担持させ、触媒Au(10重量%) / MgO粒状ペレット(原子比Au/Mg =

1 / 19) を得た。

触媒表面に担持された金は、金属状態であり、粒径が 100 Å 前後であること、及び MgO の一部が Mg(OH)₂ となっていることを X 線光電子分光法、及び X 線回折法で確認した。

実施例 9

酸化マグネシウム粉末 1.0 g を塩化金酸 4 水和物 0.215 g を溶解した 50 ℃ 水溶液 30 mL 中に分散させて pH 9.2 とし、これを攪拌しながら、クエン酸マグネシウム 0.9 g を溶解した水溶液 50 mL を 1 時間で滴下した。上澄液を捨て、金を還元析出させた酸化マグネシウムを蒸留水で数回洗浄後、1 昼夜真空乾燥した。これを電気炉で空気中 200 ℃ にて 26 時間加熱処理して、金を固定担持した触媒 Au (10 重量%) / MgO (原子比 Au / Mg = 1 / 19) を得た。

実施例 10

酸化マグネシウム粉末 5 g をシアノ化金カリウ

0.0%、実施例 10 の化合物では 23% であった。また、実施例 9 の酸化マグネシウムでは、-70 ℃ の反応温度において、2000 分以上経過した後も 70% 以上の酸化反応率であった。

これらの結果から、本発明の金超微粒子固定化酸化マグネシウムは、従来のパラジウム系触媒では 150 ℃ 以上の温度においてのみ一酸化炭素の酸化が進行することと比較して、非常に優れた酸化触媒活性を有することが判る。

実施例 12

15 × 15 × 2 cm のコーナーライト製ハニカム担体 (セル数 200 ヶ / 平方インチ) に硝酸マグネシウムを含浸させ、これを 800 ℃ で 4 時間焼成して、MgO を 15 重量% 担持したハニカムを得た。

このハニカムを塩化金酸 4 水和物 9.7 g を溶解した水溶液 1 L 中に没漬して pH 10.2 とし、攪拌下に、クエン酸マグネシウムの飽和水溶液 5

μ (K(Au(CN)₂)₂) の 1 × 10⁻² M 水溶液 250 mL 中に懸濁させて pH を 11 とし、80 ℃ にて 3 時間攪拌した後、室温に放置した。この懸濁液を攪拌しながら、0 ℃ で 3 重量% ヒドラジン水溶液 100 mL を 20 分で滴下して、酸化マグネシウム表面上に金を還元析出担持させた。この酸化マグネシウム粉末を沪別し、水洗した後、空気中 200 ℃ で 15 時間加熱処理して金を 10 重量% 担持した酸化マグネシウム (Au / Mg 原子比 = 1 / 38) を得た。

実施例 11

実施例 6 ~ 10 で得た金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物について、実施例 5 と同様の方法で、0 ℃ での一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。反応ガスを流通させた後 100 分経過時の一酸化炭素の酸化反応率は、実施例 6 の化合物では 90%、実施例 7 の化合物では 54%、実施例 8 の化合物では 86%、実施例 9 の化合物では 1

00 mL を 30 分かけて滴下し、その後 1 時間攪拌を続けた。

溶液とハニカムを分離し、溶液に水酸化ナトリウムを添加して pH 12 とした後、80 ℃ でホルマリンを添加したが、金の還元析出は生じなかった。このことから、溶液中の金が全てハニカムに担持されたことが判る。

水溶液から取り出したハニカムを水洗し、電気炉中にて 120 ℃ で乾燥した後、これに一酸化炭素を 1 容積 % 含む空気を空間速度 1 × 10⁴ h⁻¹ で流通させたところ室温で 91% の一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素となった。

実施例 13

水酸化カルシウム粉末 2.0 g を 1 × 10⁻² M 塩化金酸の塩酸水溶液 100 mL 中に懸濁させて pH = 11 とし、80 ℃ にて 3 時間攪拌した後、室温で 5 時間放置した。その後、この懸濁液を攪拌しながら、3 重量% ホルマリン水溶液 100 mL

を30分間で滴下して、水酸化カルシウム表面上に金を還元析出させた。

次いで水酸化カルシウム粉末を沪別し、水洗した後、空気中で200℃で15時間加热することにより金を10重量%担持した水酸化カルシウム(原子比Au/Ca = 1/2.7)を得た。

実施例14

チタン酸ストロンチウム粉末2gを塩化金酸の 1×10^{-2} M水溶液100mL中に懸濁させ、これに炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHを3.2から10.5にした。これを80℃にて3時間攪拌した後、室温にて10時間放置した。この懸濁液を攪拌しながら、室温で3重量%ホルマリン水溶液100mLを1時間で滴下し、その後90℃の液温で3時間放置した。次いで粉末を沪別し、水洗した後、空気中で200℃で15時間加热することによって金を10重量%担持した水和チタン酸ストロンチウムを得た。

実施例13の化合物についての結果、□印は実施例14の化合物についての結果、△印は実施例15の化合物についての結果を示す。第6図から、実施例13～15の化合物は、いずれも優れた一酸化炭素酸化活性を有することが判る。

実施例17

水酸化ナトリウム0.1M水溶液100mLに酸化ストロンチウム粉末5gを懸濁させ、これに塩化金酸ナトリウム0.46gを加え溶解させた。この酸化ストロンチウム懸濁水溶液に50℃で二酸化炭素ガスを20mL/分の流速でバーリングさせると、水溶液のpHは12.5から徐々に低下し9.5まで低下した。この段階でCO₂バーリングを止め、2時間攪拌を続けた後、更に、0℃に冷却し12時間攪拌しながら放置して水酸化金を酸化ストロンチウム粒子上に沈着させた。

水酸化金を沈着させた酸化ストロンチウム粉末を溶液から分離して、水洗し、1昼夜真空乾燥し

酸ストロンチウムを得た。

実施例15

チタン酸バリウム粉末20gを塩化金酸の 1×10^{-2} M水溶液1000mL中に懸濁させ、これに炭酸ナトリウム水溶液を加えて、pHを2.29から10にした。これを80℃にて3時間攪拌した後室温で12時間放置した。この懸濁液を攪拌しながら、3重量%ホルマリン水溶液500mLを20分間で滴下し、その後90℃の液温で3時間放置した。次いで粉末を沪別し、水洗した後、空気中で200℃で15時間加热することによって、金を10重量%担持した水和チタン酸バリウムを得た。

実施例16

実施例13～15で得られた金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物について、実施例5と同様にして一酸化炭素に対する酸化触媒活性を調べた。結果を第6図に示す。図において、○印は実

た。得られた粉末を空気中300℃で焼成し金超微粒子固定化酸化ストロンチウムを調製した。この試料について実施例5と同様の方法で一酸化炭素の酸化触媒活性を測定したところ、150℃で一酸化炭素を83%酸化することができた。

実施例18

実施例1の方法で調製したAu-Be(Au/Be = 1/19)系共沈物を空気中400℃で15時間焼成して得られた粉末に少量の水を加えて泥状にし、乳鉢で微粉砕した。このペーストを 5×10 mm寸法の板状セラミックサーミスター上に厚さが0.5mm程度になるように塗布した。これを120℃で1昼夜乾燥後、空気中400℃で3時間焼成することにより、触媒燃焼式ガスセンサ素子を作成した。

可燃性ガスの検知は、可燃性ガスの燃焼が起こるAu-Be系触媒を塗布したサーミスターと可燃性ガスの燃焼が全く起こらない何も塗布してい

ないセラミックサーミスターとの温度差の測定により行なった。一酸化炭素を1容積%含む空気中を用いて、上記2つのサーミスター間の温度差を150°Cにて測定したところ、8.2°Cであった。一酸化炭素の濃度を0.1容積%にすると、温度差は1.6°Cであった。このように、金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物の厚膜をサーミスター上に塗布することにより、触媒燃焼式ガスセンサが得られることが判る。

実施例19

実施例9及び15で得られた触媒について窒素酸化物の還元特性を調べた。一酸化窒素350ppmと一酸化炭素5000ppmを含むアルゴンガスを、120~200メッシュにふるい分けた触媒0.3gを充填した層に100ml/分の流速で通し、150°Cにて一酸化窒素の一酸化炭素による還元反応率を判定した。一酸化窒素の還元により生成する窒素ガスの量をガスクロマトグラフィー

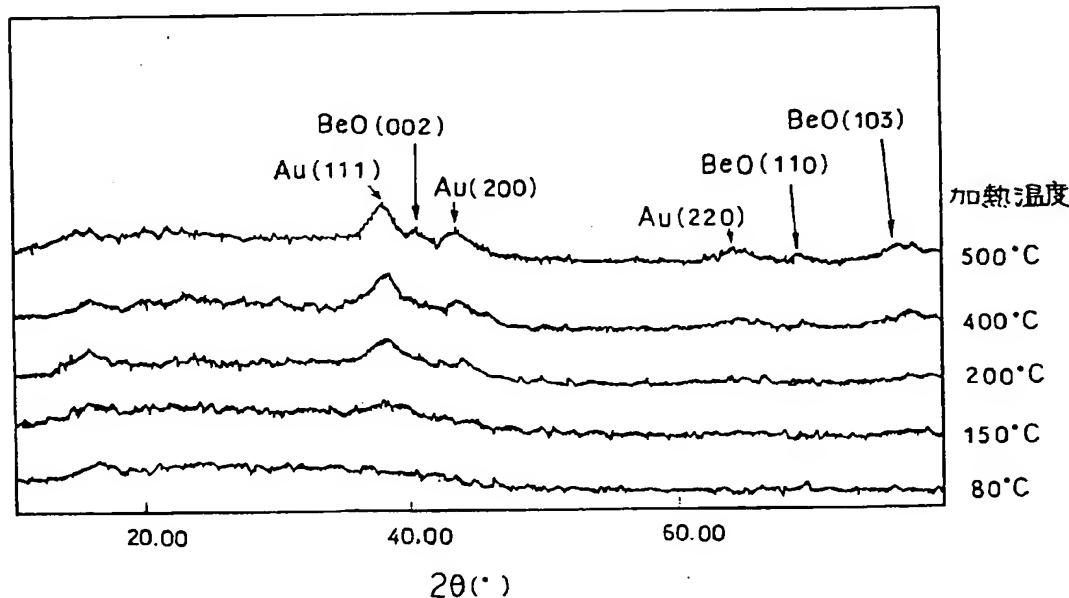
で検出した結果、実施例9の触媒では100%、実施例15の触媒では73%の反応率で一酸化窒素が還元された。以上の結果から、金超微粒子固定化アルカリ土類金属化合物が、低温においても有効に機能する窒素酸化物還元触媒となることが明らかである。

図面の簡単な説明

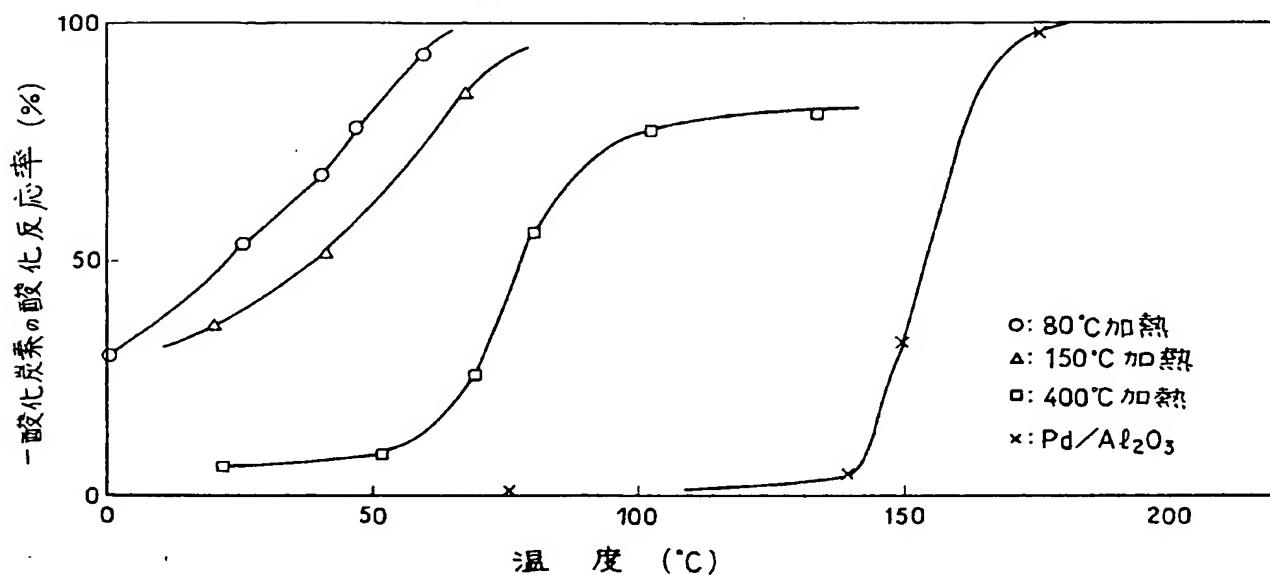
第1図は、実施例1で得た試料の粉末X線回折図、第2図は、実施例1で得た試料の一酸化炭素酸化反応率の測定結果のグラフ、第3図は、実施例2における水素酸化反応率の測定結果のグラフ、第4図は、実施例2における一酸化炭素酸化反応率の測定結果のグラフ、第5図は実施例5における一酸化炭素酸化反応率の測定結果のグラフ、第6図は実施例16における一酸化炭素酸化反応率の測定結果のグラフである。

(以上)

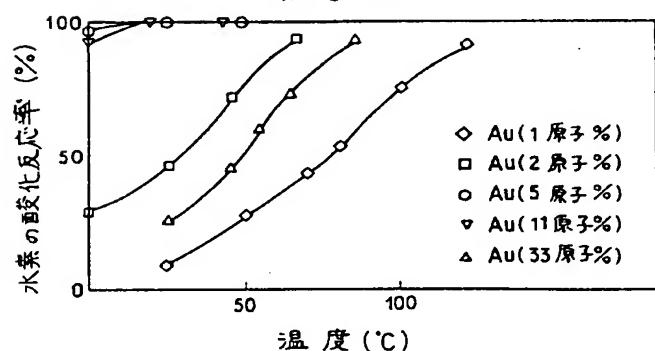
第1図



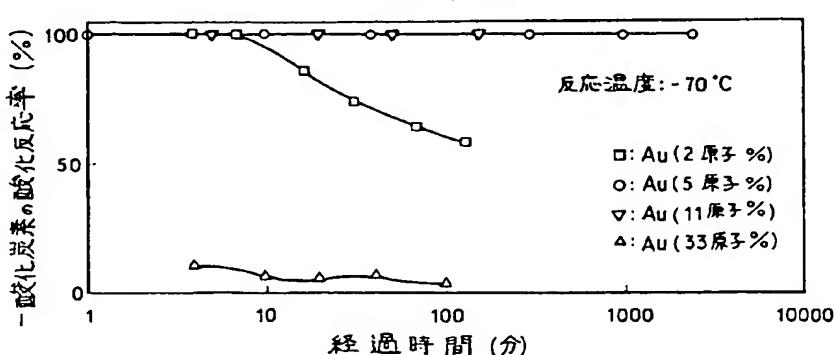
第 2 図



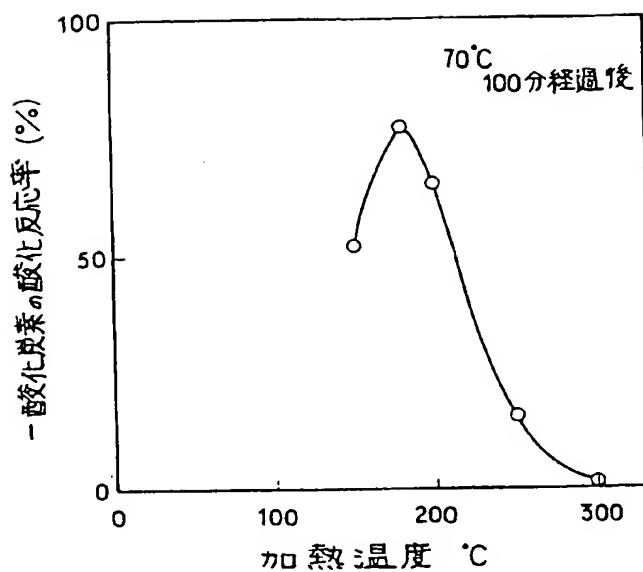
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

